



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 553 452 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **92120975.5**

⑮ Int. Cl. 5: **G01N 27/12**

⑭ Anmeldetag: **09.12.92**

⑯ Priorität: **27.01.92 DE 4202146**

⑰ Anmelder: **ROTH-Technik GmbH & Co.**
Forschung für Automobil- und
Umwelttechnik
Max-Roth-Strasse
W-7560 Gaggenau(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.08.93 Patentblatt 93/31

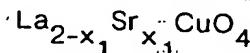
⑱ Erfinder: **Härdtl, Karl-Heinz, Prof. Dr.**
Prof. Eichmannstrasse 27
W-6729 Hagenbach(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT PT SE

⑲ Vertreter: **Säger, Manfred, Dipl.-Ing.**
Richard-Strauss-Strasse 56
W-8000 München 80 (DE)

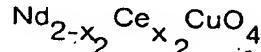
⑳ Sauerstoffsensoren auf der Basis von Cupratmischoxiden.

㉑ Ein Sauerstoffsensor auf der Basis komplexer Metalloxide enthält ein p-halbleitendes Metalloid der allgemeinen Formel



worin

x_1 im Bereich von 0,001 bis 0,2 liegt, und
ein n-halbleitendes Metalloid der allgemeinen Formel



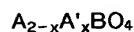
worin

x_2 im Bereich von 0,001 bis 0,05 liegt.

EP 0 553 452 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft Sauerstoffsensoren auf der Basis von Cupratmischoxide, insbesondere einen Sauerstoffsensor, der n- und p-halbleitende Sensormaterialien enthält, Verfahren zur Herstellung des Sensors sowie dessen Verwendung.

Gasdetektoren, die Sensormaterialien der allgemeinen Formel

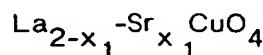


enthalten, sind bekannt (DE-23 34 044 C3). Sie werden nicht zum Nachweis von Sauerstoff, sondern zum Nachweis von oxidierbaren Gasen verwendet. Die unter die obige Formel fallenden Cuprate werden aber in der genannten Druckschrift nur am Rande in undotierter Form verwendet, ihre Fähigkeit zum Nachweis oxidierbarer Gase ist nicht besonders ausgeprägt.

Es wurde gefunden, daß Cuprate von seltenen Erden oder Alkalimetallen ein ausgezeichnetes Nachweisverhalten für Sauerstoff aufweisen, insbesondere in dotierter Form, wenn sie mit Erdalkalimetallen oder seltenen Erden mit Ordnungszahlen von 57 bis 71 dotiert werden. Demzufolge liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Sensoren für den Nachweis von Sauerstoff auf der Basis von Cupratmischoxiden zu schaffen, die insbesondere für den Einsatz in Abgasanlagen, beispielsweise von Kraftfahrzeugen, geeignet sind.

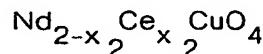
Gelöst wird diese Aufgabe durch einen Sauerstoffsensor gemäß dem Kennzeichen des Patentanspruchs 1. Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung wieder.

Der erfindungsgemäße Sensor ist dadurch gekennzeichnet, daß er ein p-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

x_1 im Bereich von 0,001 bis 0,2 liegt, und ein n-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

x_2 im Bereich von 0,001 bis 0,05 liegt, enthält.

Die erfindungsgemäßen Cupratmischoxide bzw. Sauerstoffsensoren lassen sich folgendermaßen herstellen:

Die entsprechenden Metalloxide oder Carbonate aus der Gruppe der seltenen Erden bzw. der Erdalkalimetalle werden in stöchiometrischem Verhältnis fein vermischt, beispielsweise durch Vermahlen in einer geeigneten Mühle, beispielsweise unter Zugabe eines organischen Lösungsmittels, wie Cyclohexan. Das Mahlgut wird dann sedimentieren gelassen, das Lösungsmittel abdekantiert und das Mahlgut getrocknet. Das Pulver wird anschließend kalziniert, wobei der Kalzinierungsvorgang zur besseren Durchmischung durch eine weitere Vermahlung unterbrochen werden kann. Nach der Kalzinierung wird dann erneut vermahlen, wodurch ein feines Cupratpulver erhalten wird.

Das Pulver wird unter Zusatz von Pastengrundstoff und/oder Lösungsmitteln zu einer Paste verarbeitet, und die Paste mit einer Dickschichttechnik, beispielsweise durch Siebdruck, auf ein nicht-leitendes Metalloxidsubstrat, beispielsweise Al_2O_3 , aufgebracht. Die so hergestellte Schicht wird getrocknet und gebrannt, beispielsweise durch Trocknen bei Temperaturen oberhalb von 100°C und anschließend bei steigenden Temperaturen, gegebenenfalls auch mit einem Temperaturprofil, bei dem sich steigende Temperaturen und gleichbleibende Temperaturen abwechseln, eingearbeitet. Die Einbrenntemperaturen können dabei bis auf etwa 1000°C steigen.

Auf diese Weise erhält man ein mit den Sensormaterialien beschichtetes Metalloxidsubstrat, das nach Anbringen der üblichen Zu- und Ableitungen direkt als Sensor verwendet werden kann.

Die erfindungsgemäßen Sauerstoffsensoren zeichnen sich durch geringe Temperaturabhängigkeit und eine hohe Sauerstoff-Empfindlichkeit bei Temperaturen vorzugsweise oberhalb von 500°C aus. Sie haben eine schnelle Einstellkinetik. Der Meßeffekt beruht nicht auf der Änderung eines Grenz- oder Oberflächenwiderstandes, sondern auf der Änderung des Volumenwiderstandes.

Ferner ist es von Vorteil, wenn eine Anordnung in Brückenschaltung mit je einem Sauerstoffsensor mit p- und n-leitenden Sensormaterialien vorgesehen wird, wobei diese an demselben Eingang für die Eingangsspannung in verschiedenen Brückenzweigen der Brückenschaltung liegen und die Meßspannung in der Brückendiagonale abgenommen wird. Die restlichen Schaltelemente der Brücke sind Ohm'sche Widerstände. Diese Anordnung ist insbesondere für die Verschaltung von solchen Sauerstoffsensoren geeignet, die unterschiedliche Temperaturempfindlichkeit des p- und des n-halbleitenden Sensormaterials aufweisen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, in jedem Brückenzweig zwei Sauerstoffsensoren mit n- und p-halbleitenden Sensormaterial dergestalt einzusetzen, daß sich in einem Brückenzweig der Sauerstoffsensor aus n-leitenden Sensormaterial im

anderen Brückenzweig der Sauerstoffsensor aus p-leitendem Sensormaterial, und umgekehrt, gegenüberliegen.

Zweckmäßige Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind in den restlichen Unteransprüchen gekennzeichnet.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. In dieser zeigt:

- Figur 1 eine erste elektrische Anordnung der Sauerstoffsensoren;
- Figur 2 eine zweite mögliche Anordnung der Sauerstoffsensoren, jeweils in Brückenschaltung;
- Figur 3 die Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Temperaturbereich zwischen 730 °C und 930 °C für 0,15 strontiumdotiertes Lanthancuprat; und
- Figur 4 die gleiche Abhängigkeit bei einem Lanthancuprat, dessen Strontiumanteil bei 0,001 liegt.

In Fig. 1 ist eine insgesamt mit 5 bezeichnete Brückenschaltung 6 mit einer Eingangsstromquelle 6 vorgesehen, die an die beiden Eingänge 7, 8 der Brücke gelegt sind. In dem einen Brückenzweig 9, der zwischen den Eingängen 7, 8 der Brückenschaltung 5 verläuft, ist die Serienschaltung eines Sauerstoffsensors aus n-leitendem Sensormaterial mit einem Ohm'schen Widerstand vorgegebenen Wertes R_2 und in dem anderen Brückenzweig die Serienschaltung eines Ohm'schen Widerstandes R_1 mit einem Sauerstoffsensor aus p-leitendem Sensormaterial vorgesehen, und zwar dergestalt, daß sich einerseits die Widerstände R_1 und R_2 in den beiden verschiedenen Zweigen gegenüberliegen, ebenso wie die Sauerstoffsensoren mit p- und n-halbleitendem Sensormaterial. In der Brückendiagonale 11 kann die Meßspannung U_s abgenommen werden.

In der alternativen Ausführungsform gemäß Fig. 2 werden in der Brückenschaltung 15 die Eingangsspannung 16 zwischen den Eingängen 17 und 18 der Brückenschaltung 15 angelegt. In jedem der beiden Zweige 19, 20 ist die Serienschaltung zweier Sauerstoffsensoren mit einmal einem n-halbleitenden und einmal mit einem p-halbleitenden Sensormaterial angeordnet, und zwar dergestalt, daß jedem Sauerstoffsensor aus n-leitendem Sensormaterial in dem einen Brückenzweig ein solcher mit p-leitendem Sensormaterial im anderen Zweig, und umgekehrt, gegenüberliegt. Diese Ausgestaltung hat bei gleicher Temperaturrempfindlichkeit des p- und n-leitenden Sensormaterials den Vorteil, daß sich die höchste Sauerstoffempfindlichkeit bei praktisch nicht vorhandener Temperaturabhängigkeit ergibt.

Weitere Beispiele werden nachfolgend beschrieben.

Beispiel 1

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel La_2O_3 und ein Metalloxid der Formel SrO werden in stöchiometrischem Verhältnis 1,98:0,02 und 1,9:0,1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches noch im Mahlgut vorhandenes Lösungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 90°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,02 und 0,1.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

30 Herstellung von Sensormaterialschichten

Das nach dem obigen Beispiel erhaltene Cupratpulver wird mit Verdünner zu einer Paste verarbeitet und die Paste mittels Siebdruck auf ein Aluminiumsubstrat aufgebracht. Das beschichtete Substrat wird 15 min bei 120°C getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprofil unter einem Sauerstoffstrom eingebrannt:

Steigerung 20%/min auf 350°C

40 10 min Temperaturkonstanz bei 350°C

Steigerung 20%/min auf 940°C

15 min Temperaturkonstanz bei 940°C

Abkühlen um 20%/min auf 20°C

Nach dieser Methode läßt sich sowohl ein Sauerstoffsensor mit einem einzigen Sensormaterial als auch ein Sensor mit mehreren Sensormaterialien herstellen.

Beispiel 2

50 Herstellung eines Cupratpulvers der Formel $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel La_2O_3 und ein Metalloxid der Formel SrCO_3 werden in stöchiometrischem Verhältnis 1,98:0,02 und 1,9:0,1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle

vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches noch im Mahlgut vorhandenes Lösungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 900°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,02 und 0,1.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

Die Herstellung von Sensormaterialschichten erfolgte wie im Beispiel 1.

Beispiel 3

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$

Ein Metalloid der Formel Nd_2O_3 und ein Metalloid der Formel CeO_2 werden in stöchiometrischem Verhältnis 1,98:0,02 und 1,9:0,1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches, noch im Mahlgut vorhandenes Lösungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 900°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,02 und 0,1.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

Die Herstellung von Sensormaterialschichten erfolgte wie im Beispiel 1.

Beispiel 4

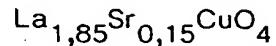
Herstellung von kombinierten Sensorschichten mit Materialien nach den Beispielen 1, 2 und 3 für Sensoren mit p- und n-leitenden Sensorschichten.

Zuerst werden dabei die n-leitenden Strukturen mit $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ -Paste gedruckt und unter Stickstoffatmosphäre bei 980°C gesintert und dann anschließend die p-leitenden Strukturen mit $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ -Paste auf das gleiche Substrat gedruckt und diese bei 940°C unter Sauerstoffstrom gebrannt.

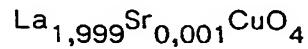
Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden folgende Verbindungen dargestellt:

5



10



15

Das Verhalten dieser Verbindungen in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffgehalt wurde untersucht. Die Ergebnisse sind in den Figuren 1 und 2 dargestellt.

20

Figur 3 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Temperaturbereich zwischen 730°C und 930°C für 0,15 strontiumdotiertes Lantancuprat.

25

Figur 4 zeigt die gleiche Abhängigkeit bei einem Cuprat, dessen Strontiumanteil bei 0,001 liegt.

30

Aus den Figuren ist ersichtlich, daß ein Sauerstoffsensor mit hoher Empfindlichkeit nur erreicht wird, wenn man den Dotierungsgrad relativ niedrig wählt. Eine geringfügige Dotierung ist jedoch notwendig.

Beispiel 6

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

35

Ein Metalloid der Formel La_2O_3 , ein Metalloid der Formel SrO und ein Metalloid der Formel CuO werden in stöchiometrischem Verhältnis $La: Sr: Cu$ von 1,999:0,001:1 und 1,85:0,15:1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches noch im Mahlgut vorhandenes Lösungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

40

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 910°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,001 und 0,15.

45

50

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

55

4

Herstellung von Sensormaterialschichten

Das nach dem obigen Beispiel erhaltene Cupratpulver wird mit Verdünner zu einer Paste verarbeitet und die Paste mittels Siebdruck auf ein Aluminiumsubstrat aufgebracht. Das beschichtete Substrat wird 15 min bei 120°C getrocknet und anschließend mit folgendem Temperaturprofil unter einem Sauerstoffstrom eingearbeitet:

Steigerung 20%/min auf 350°C
10 min Temperaturkonstanz bei 350°C
Steigerung 20%/min auf 940°C
15 min Temperaturkonstanz bei 940°C
Abkühlen um 20%/min auf 20°C

Beispiel 7

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel La_2O_3 , ein Metallcarbonat der Formel SrCO_3 und ein Metalloxid der Formel CuO werden in stöchiometrischem Verhältnis $\text{La}:\text{Sr}:\text{Cu}$ von 1,999:0,001:1 und 1,85:0,15:1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches noch im Mahlgut vorhandenes Lösungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 950°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 950°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,001 und 0,15.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

Die Herstellung von Sensormaterialschichten erfolgte wie im Beispiel 6.

Beispiel 8

Herstellung eines Cupratpulvers der Formel $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

Ein Metalloxid der Formel Nd_2O_3 , ein Metalloxid der Formel CeO_2 und ein Metalloxid der Formel CuO werden in stöchiometrischem Verhältnis $\text{Nd}:\text{Ce}:\text{Cu}$ von 1,98:0,02:1 und 1,9:0,1:1 unter Zugabe von Cyclohexan in einem Mahlbecher vermischt und 1 h lang in einer Planetenkugelmühle vermahlen. Das Mahlgut wird ca. 30 min sedimentieren gelassen und das Lösungsmittel abdekantiert. Restliches noch im Mahlgut vorhandenes Lö-

sungsmittel wird in einem Trockenofen bei ca. 90°C abgedampft.

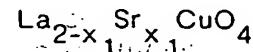
Das erhaltene Pulver wird in einem Kalzinierofen 8 h bei 950°C kalziniert, anschließend 15 min in einer Planetenmühle vermischt und vermahlen und noch einmal 8 h lang bei 910°C kalziniert. Nach dem erneuten Vermahlen über einen Zeitraum von ca. 15 min erhält man ein feines Cupratpulver der obigen Formel mit dem Dotierungsgrad 0,02 und 0,1.

Anhand des Röntgendiffraktogramms wird der vollständige Einbau der Dotierung bestätigt.

Die Herstellung von Sensormaterialschichten erfolgte wie im Beispiel 6, jedoch liegt die Maximaltemperatur bei 980°C und es wird unter Stickstoffstrom gebrannt.

Patentansprüche

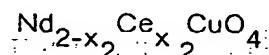
1. Sauerstoffsensor auf der Basis komplexer Metalloxide, dadurch gekennzeichnet, daß er ein p-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

x_1 im Bereich von 0,001 bis 0,2 liegt, und

ein n-halbleitendes Metalloxid der allgemeinen Formel



worin

x_2 im Bereich von 0,001 bis 0,05 liegt, enthält.

2. Sauerstoffsensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Auftragen der Sensormaterialien auf ein nicht-leitendes Metalloxidsubstrat hergestellt worden ist.

3. Sauerstoffsensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen durch Siebdruck auf das Metalloxidsubstrat, beispielsweise Al_2O_3 erfolgt ist.

4. Sauerstoffsensor nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Anordnung in Brückenschaltung je eines Sauerstoffsensors mit p- und eines mit n-leitenden Sensormaterialien,

wobei diese Sensoren an demselben Eingang für die Eingangsspannung in verschiedenen Brückenzweigen der Brückenschaltung liegen.

5. Sauerstoffsensor nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch eine Anordnung in Brückenschaltung je eines Sauerstoffsensors mit p- und n-leitenden Sensormaterialien, wobei in dem einen Brückenzweig die Serienschaltung zweier Sauerstoffsensoren aus einem p- und einem n-leitenden Sensormaterial und in dem anderen Brückenzweig die Serienschaltung zweier Sauerstoffsensoren aus einem n- und p-leitenden Sensormaterial so vorgesehen ist, daß dem Sauerstoffsensor mit n-leitendem Sensormaterial in dem einen Brückenzweig ein Sauerstoffsensor mit p-leitendem Sensormaterial in dem anderen Brückenzweig gegenüberliegt. 5
10. Verwendung der Sensormaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 5 für die Bestimmung von Sauerstoff. 10
15. Verwendung nach Anspruch 6 in Abgasanlagen, insbesondere von Kraftfahrzeugen. 15
20. Verfahren zur Herstellung eines Sauerstoffsensors nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxide der Metalle La, Sr, Cu und Nd, Ce, Cu in stöchiometrischem Verhältnis fein vermischt, in einem organischen Lösungsmittel sedimentiert, getrocknet und kalziniert werden und die so erhaltenen Cupratpulver in Form von Pasten vermittels einer Dickschichttechnik auf ein nicht-leitendes Metalloxidsubstrat aufgebracht und eingebrannt werden. 25
30. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalzinierung der Cupratpulver in zwei Kalzinierungsvorgängen bei Temperaturen von 800 bis 1000°C mit zwischengeschalteter Vermahlungsstufe durchgeführt wird. 30
35. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalzinierung der Cupratpulver in zwei Kalzinierungsvorgängen bei Temperaturen von 800 bis 1000°C mit zwischengeschalteter Vermahlungsstufe durchgeführt wird. 35
40. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalzinierung der Cupratpulver in zwei Kalzinierungsvorgängen bei Temperaturen von 800 bis 1000°C mit zwischengeschalteter Vermahlungsstufe durchgeführt wird. 40
45. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Einbrennen der Dickschichten bei steigenden Temperaturen bis ca. 1.000°C durchgeführt wird. 45

50

55

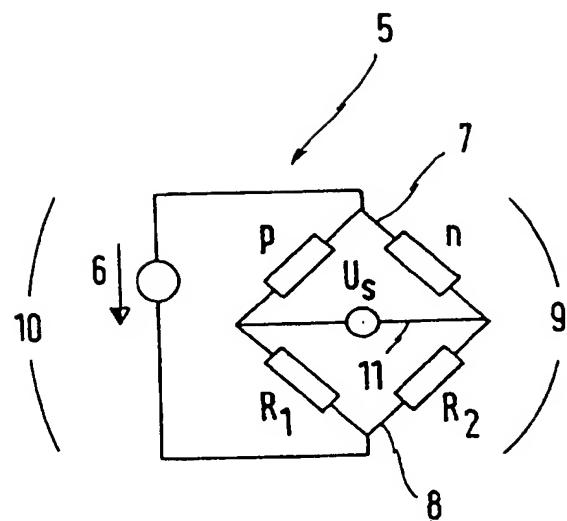


FIG. 1

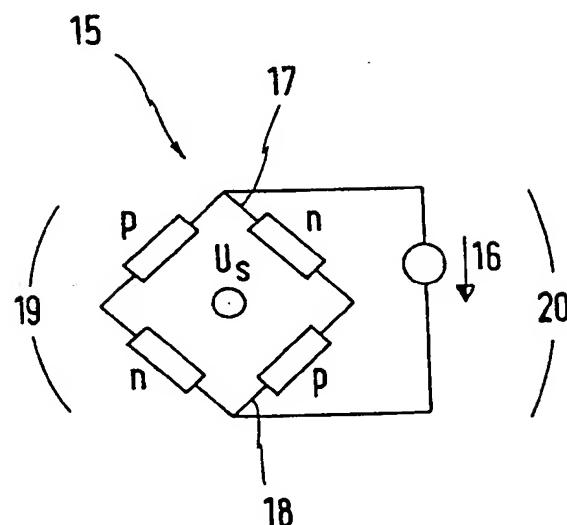
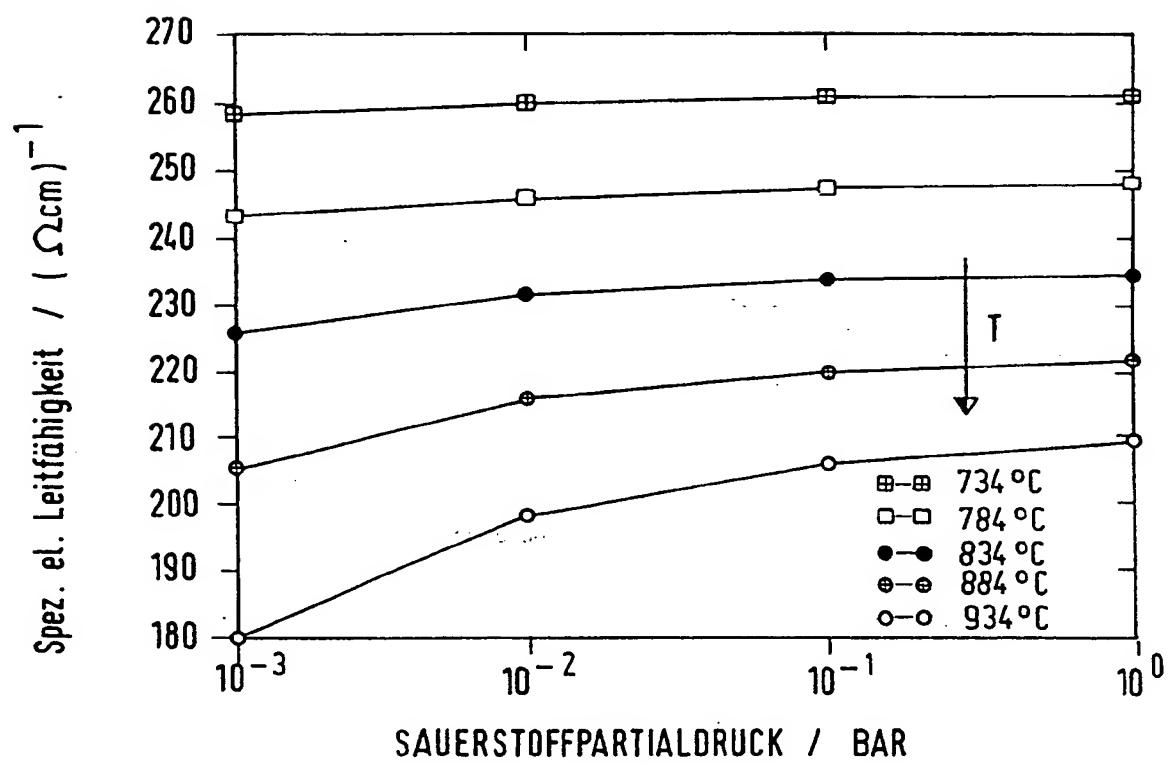


FIG. 2



Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei

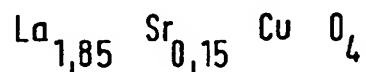
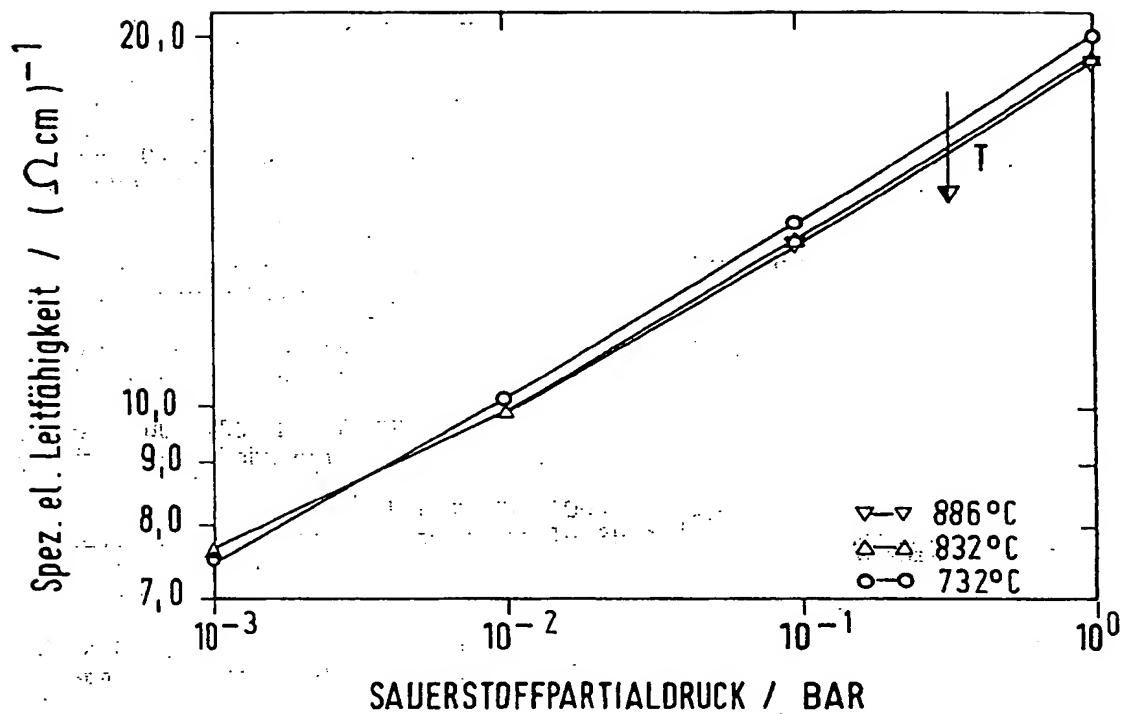


FIG. 3



Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei



FIG. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92120975.5

(51) Int. Cl.⁵: G01N 27/12

(22) Anmeldetag: 09.12.92

(30) Priorität: 27.01.92 DE 4202146

**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.08.93 Patentblatt 93/31**

**(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT PT SE**

**(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 30.03.94 Patentblatt 94/13**

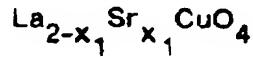
**(71) Anmelder: ROTH-Technik GmbH & Co.
Forschung für Automobil- und
Umwelttechnik
Max-Roth-Strasse
D-76571 Gaggenau(DE)**

**(72) Erfinder: Härdtl, Karl-Heinz, Prof. Dr.
Prof. Eichmannstrasse 27
W-6729 Hagenbach(DE)**

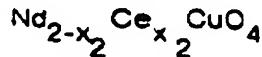
**(74) Vertreter: Säger, Manfred, Dipl.-Ing.
Patentanwälte
Säger & Partner
Postfach 81 08 09
D-81908 München (DE)**

(54) Sauerstoffsensoren auf der Basis von Cupratmischoxiden.

**(57) Ein Sauerstoffsensor auf der Basis komplexer
Metalloxide enthält ein p-halbleitendes Metalloid
der allgemeinen Formel**



worin x_1 im Bereich von 0,001 bis 0,2 liegt, und ein
n-halbleitendes Metalloid der allgemeinen Formel



worin x_2 im Bereich von 0,001 bis 0,05 liegt. Die p-
und n-leitenden Sensormaterialien sind in einer
Brückenschaltung (5) angeordnet. Die Brückenschal-
tung ist mit einer Eingangsstromquelle (6) vorges-
ehen, die an die beiden Eingänge (7,8) der Brücke
gelegt ist. In der Brückendiagonale (11) kann die
Meßspannung (U_s) abgenommen werden.

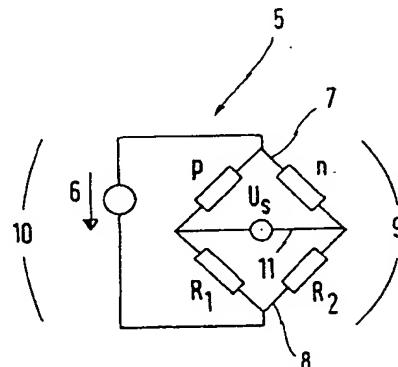


FIG. 1

EP 0 553 452 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0975

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | | | |
|---|---|------------------|--|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betritt Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) | | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 72 (P-1004) 9. Februar 1990 & DATABASE WPI Week 9002, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-011184 & JP-A-01 291 151 (CHICHIBU CEMENT) 22. November 1989 * Zusammenfassung * --- | 1,2,6,8, 9 | G01N27/12 | | |
| A | US-A-5 071 626 (H.L. TULLER) * das ganze Dokument * --- | 1-3,6-8 | | | |
| D,A | DE-A-2 334 044 (HITACHI) * Beispiel 1; Tabelle 2 * --- | 1-3,8 | | | |
| A | US-A-4 001 756 (L. HEIJNE) * das ganze Dokument * --- | 1,4-9 | | | |
| A | WO-A-8 805 029 (UNIVERSITY OF HOUSTON) * Seite 8, Zeile 11 - Seite 9, Zeile 25 * * Seite 19, Zeile 15 - Zeile 16 * * Beispiel VI * --- | 1,8,9 | | | |
| A | EP-A-0 380 347 (UNIVERSITY OF TOKYO) * Spalte 7, Zeile 19 - Spalte 8, Zeile 22 * --- | 1,8,9 | | | |
| P,A | DATABASE WPI Week 9225, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-204536 & JP-A-04 134 259 (FUJIKURA) * Zusammenfassung * ----- | 1,2,6 | G01N | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | | | |
| Recherchenort | Abgeschlussdatum der Recherche | Prüfer | | | |
| BERLIN | 23 DEZEMBER 1993 | JOHNSON K. | | | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | | | |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | | | |
| A : technologischer Hintergrund | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | | | | |
| O : nichtschriftliche Offenbarung | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | | | | |
| P : Zwischenliteratur | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | | |

Oxygen sensors based on cuprate mixed oxides

Patent number: EP0553452
Publication date: 1993-08-04
Inventor: HAERDTL KARL-HEINZ PROF DR (DE)
Applicant: ROTH TECHNIK GMBH (DE)
Classification:
- **international:** G01N27/12
- **european:** C04B35/45D; G01N27/12
Application number: EP19920120975 19921209
Priority number(s): DE19924202146 19920127

Also published as:

 EP0553452 (A)
 DE4202146 (A)
 EP0553452 (B)

Cited documents:

 US5071626
 DE2334044
 US4001756
 WO8805029
 EP0380347
[more >>](#)

[Report a data error](#) [help](#)

Abstract of EP0553452

An oxygen sensor based on complex metal oxides contains a p-type semiconducting metal oxide of the general formula in which x1 is in the range from 0.001 to 0.2, and an n-type semiconducting metal oxide of the general formula in which x2 is in the range from 0.001 to 0.05.a



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)